ZUR KENNTNIS DER REAKTION VON PRILESHAJEW.

Hermann M A Y E R .

München

ZUR KENNTNIS DER REAKTION VON PRILESHAJEW.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der Philosophischen Fakultät Sektion II

der

Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt

am 11.November 1926

von

Hermann MAYER
aus Karlsruhe.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom S.S. 1924 bis zum S.S. 1925 im Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i.Brg., und in der Zeit vom W.S. 1925/26 bis zum S.S. 1926 im Chemischen Laboratorium der Bayer. Akademie der Wissenschaften zu München angefertigt.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle

Herrn Geheimrat Professor Dr. H.WIELAND und

Herrn Dr. C.SCHÖPF Dank zu sagen für das freundliche Interesse, das sie meinen Studien jederzeit entgegenbrachten.

I. THEORETISCHER TEIL.

Das Monobenzoylwasserstoffperoxyd, die Benzopersäure, wurde zum ersten Male von BAEYER und VILLIGER[1] im Jahre 1900 dargestellt. Auf die grosse Oxydationsfähigkeit dieser schwachen Säure, die in Form ihrer drei bekannten Salze noch unbeständiger ist als in Freiheit, und die mit ihrer leichten Zersetzlichkeit in direktem Zusammenhang steht, wurde schon von ihren ersten Entdeckern hingewiesen. Ihr Verhalten gegen bikarbonathaltige KJ-Lösung, aus der sie momentan Jod ausscheidet, teilt sie mit der CARO'schen Säure und stellt sie bezüglich ihres Oxydationsvermögens über das H_2O_2 und auf eine Stufe mit den übrigen Persäuren. Zu mancherlei Oxydationen - z.B. der tertiären Amine zu N=Oxyden[2] u.a. ist sie weit besser geeignet als Hydroperoxyd. Die charakteristischste Reaktion für das Benzoylhydroperoxyd wurde jedoch von PRILESHAJEW[3] aufgefunden und näher studiert. Seither ist die Benzopersäure ein wichtiges Reagenz in der organischen Chemie geworden; es sei in diesem Zusammenhang nur an die wichtige Arbeit von BERGMANN und Schülern[4] über das Glucal erinnert, das durch

---

1) B. 33, 858 (1900); 33, 1569 (1900).

2) B. 58,2335 (1925).

3) B. 42,4811 (1909); C. 1910 (I) 418;
B. 43, 959 (1911); C. 1911 (I) 1279; C.1911(II) 268.

4) B. 54, 440 (1921).

Benzopersäure in Anhydromannose übergeführt wurde, um die Bedeutung der Benzopersäure auch für die Aufgaben der Konstitutionsaufklärung an einem Beispiel zu zeigen.

Nach PRILESHAJEW reagiert Benzopersäure in indifferenten Lösungsmitteln (Äther, Chloroform, Essigester) mit ungesättigten Verbindungen unter Bildung von α=Oxyden und Benzoesäure:

$$C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot OH + \rangle C{=}C\langle = \rangle C\overset{O}{\diagup\!\!\!\diagdown}C\langle + C_6H_5\cdot COOH$$

PRILESHAJEW unterwarf dieser Reaktion die verschiedensten Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n} und ihre Derivate, sowie auch Abkömmlinge der Reihe C_nH_{2n-2} (Geraniol, Linalool, Limonen). Mit der Bildung der entsprechenden Oxyde, bei doppelt ungesättigten Verbindungen bei Behandlung mit 1 Mol Persäure der Monoxyde, mit 2 Mol Persäure der Dioxyde, wurde die Eignung der Benzopersäure als Reaktiv auf doppelte Bindungen und zur Bestimmung von deren Anzahl und Stellung[1] erwiesen.

Über den Mechanismus der PRILESHAJEW'schen Reaktion hatte ihr Entdecker selbst schon die Vermutung[2] geäussert, dass das Benzoylhydroperoxyd mit ungesättigten Substanzen so labile Verbindungen bilde, dass diese schon während der Reaktion in Benzoesäure und das entsprechende Oxyd zerfallen, so dass das Reaktionsgemisch nur aus diesen beiden Komponenten bestehe.

---

1) siehe auch NAMETKIN, C. 1926 (I) 2457.

2) B. 43, 959 (1910).

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555022_0028

Versuche hierüber sind in der Literatur indessen nicht veröffentlicht worden.

Dagegen liegen kinetische Untersuchungen über diesen Oxydationsprozess, und zwar speziell über die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Natur der Substituenten an den Doppelbindungen, bezw. von der Lage der Doppelbindungen im Molekül, von MEERWEIN und BOESEKEN vor.

MEERWEIN[1] zeigte, dass die Reaktionsgeschwindigkeit isomerer Verbindungen ausserordentlich verschieden ist, am Beispiel des Eugenols und Isoeugenols. Die Arbeiten von DERX[2] über die Oxydationsgeschwindigkeit der Dihydronaphtaline und von J.BOESEKEN[3] über diejenige der Allyl= und Propenylbenzole lieferten analoge Ergebnisse. Es zeigte sich, dass die Reaktionsgeschwindigkeit desto grösser ist, je näher die Doppelbindung dem Benzolkern benachbart ist, und ferner, dass der Eintritt von Alkylgruppen in die Nachbarschaft einer Doppelbindung ebenfalls deren Oxydationswilligkeit günstig beeinflusst.

Allgemein verzögern oder verhindern das Eintreten der PRILESHAJEW'schen Reaktion negative Atome oder Atomgruppen in α =Stellung zur Doppelbindung: -Cl, =CO, -COOH, $-COOC_2H_5$ usw. Die Oxydation des Chlor-1-heptens-1[4] nahm beispielsweise 25 Tage in Anspruch; überhaupt nicht tritt die Reaktion ein bei

---

1) J.pr. 113, 9 (1926).

2) Rec. 41, 332 (1922).

3) Rec. 44, 90 (1925) Die Oxydation verläuft im Sinne einer bimolekularen Reaktion.

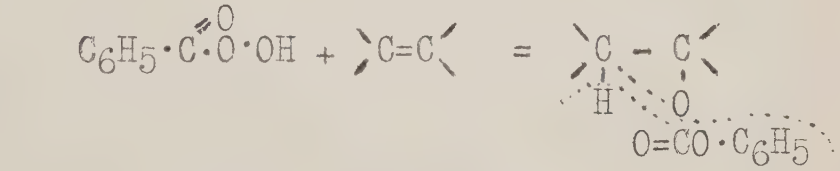
4) B. 59, 194 (1926).

α =ß= ungesättigten Ketonen.[1)]

Diese Regel bestätigte sich im Verlaufe vorliegender Arbeit an den Estern der Sorbinsäure und der Mukonsäure. Ausserdem zeigte sich deutlich, dass die Reaktionsgeschwindigkeit nicht allein von der Natur der D o p p e l b i n d u n g , sondern auch von der Natur des L ö s u n g s m i t t e l s abhängt. Beispielsweise erfordert die Oxydation des Stilbens in Chloroformlösung 8 - 10 Tage, in Äther unter Anwendung derselben Konzentration ca. 3 Wochen; Cyclohexen reagiert in Chloroform über Nacht zu 100 %, in Äther dagegen erst im Laufe von 2 - 3 Tagen. Dieselbe Beobachtung wurde beim as. Diphenyläthylen gemacht.

Bezüglich des eigentlichen Mechanismus der PRILESHAJEW'schen Reaktion über die Bildung von Anlagerungsverbindungen mit definierten Valenzverhältnissen kann zunächst an folgende drei Möglichkeiten gedacht werden.

Im ersten Falle würden sich typisches Wasserstoffatom und Säurerest an zwei verschiedenen Seiten der Doppelbindung unter Bildung eines Benzopersäureesters anlagern; sekundär Abspaltung von Benzoesäure:



unter Schliessung der Oxydbrücke. Dieser Fall ist an sich durchaus möglich und wird weiter unten ausführlicher besprochen werden.

---

1) B. 54, 2327 (1921).

Im zweiten Falle würde die Anlagerung von $C_6H_5 \cdot C(=O)-O\ldots$ und OH- an beiden C=Atomen zu einem monobenzoylierten Glykol führen:

$$C_6H_5 \cdot COOOH + \rangle C=C\langle = \rangle \underset{OH}{C} - \underset{O \cdot CO \cdot C_6H_5}{C}\langle$$

Hier erscheint die sekundäre Abspaltung von Benzoesäure in Anbetracht der grossen Stabilität benzoylierter Glykole[1] ausgeschlossen; die PRILESHAJEW'sche Reaktion verläuft sicher nicht über die Glykole als Zwischenstufe.

Auch der dritte Fall, - H·O·O- und $C_6H_5 \cdot CO$- lagern sich auf verschiedenen Seiten an - kommt nicht in Frage. Die Lösung einer C=C=Bindung stünde unter den herrschenden Reaktionsbedingungen ohne jede Analogie da.

Ein Einblick in den wahren Verlauf der Reaktion war vielleicht bei der Untersuchung solcher Verbindungen zu gewinnen, bei denen die Reaktion mit Persäure nicht normal verläuft. Nach alten Angaben[2] (ohne experimentelle Belege) verhalten sich konjugierte Systeme gegenüber der Persäure anders als einfache Doppelbindungen. Nachdem sich nach den Erfahrungen an einfachen Äthylenverbindungen nicht das geringste über den Reaktionsmechanismus aussagen liess, war es vielleicht möglich, durch das Studium der PRILESHAJEW'schen Reaktion an $\Delta\alpha,\beta$, $\Delta\gamma,\delta$-ungesättigten Ver-

---

1) B. 53, 1589 (1920); 53, 1606 (1920).

2) C. 1911 (I) 1289.

bindungen zu einem Anhaltspunkt zu gelangen. Die hierüber angestellten Versuche ergaben jedoch normale Oxydbildung, sofern eine Reaktion überhaupt eintrat. Der Ester der Muconsäure:

$$CH_3 \cdot O \cdot CO \cdot CH=CH-CH=CH \cdot CO \cdot O \cdot CH_3$$

reagiert nicht mit Persäure; die Doppelbindungen stehen unter dem Einfluss der Alkoxylgruppen. Ebensowenig war das Dibiphenylenbutadien[1] in Umsetzung zu bringen. Der Grund liegt hier entweder in der Schwerlöslichkeit der Verbindung oder in besonderen sterischen Verhältnissen. Für die zweite Annahme spricht jedenfalls die Indifferenz des sonst so reaktionsfähigen Biphenylenäthylens[2] gegen Persäure.

Das genauer untersuchte trans-trans-Diphenylbutadien bildet mit 2 Mol Persäure ein normales Dioxyd, dem auf Grund seiner Hydrierbarkeit zum Diol die Formel

$$C_6H_5-CH\overset{O}{\frown}CH-CH\overset{O}{\frown}CH-C_6H_5$$ zukommt.

Es ist ein weisser, schönkristallisierter Körper vom F. 151°, der sich auch mit Essigsäureanhydrid aufspalten lässt. Als Nebenprodukt traten Schmieren auf, aus denen nichts Kristallisiertes erhalten werden konnte.

Die Reaktion des Sorbinsäureesters führt, wie zu erwarten, zu einem Monoxyd, dem Oxidosorbinsäureester:

$$CH_3-CH\overset{O}{\frown}CH-CH=CH-COOC_2H_5$$

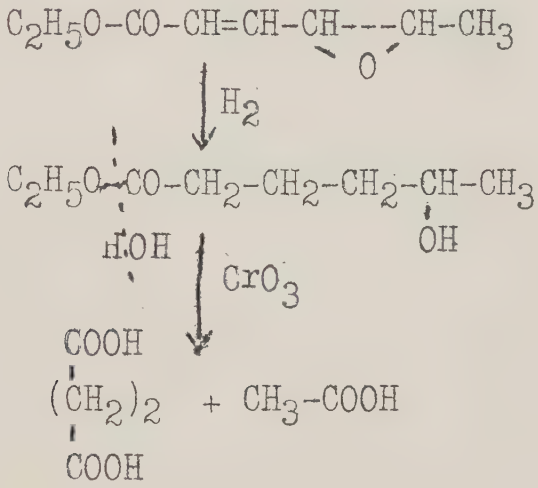
Bei dieser Reaktion ist ein erheblicher Überschuss von Persäure vonnöten, um die Umsetzung einigermassen

---

1) A. 443, 131. 2) Diss. KRAUSE, Freiburg 1924.

vollständig zu machen. Während der langen Reaktionszeit von 2-3 Wochen erreicht die Selbstzersetzung der Persäure einen merklichen Betrag. +)

Der Oxidosorbinsäureester ist ein schwach gelbliches Öl vom Sp. 103-106° (12 mm Hg); er wird leicht zu einem Oxycapronsäureester hydriert. Dass in ihm die Oxidobrücke zwischen C_γ, C_δ vorliegt, wurde durch Oxydation des verseiften Esters mit CrO_3 sichergestellt. Die Bernsteinsäure als das eine Spaltprodukt wurde in quantitativer Ausbeute isoliert, die Essigsäure ebenfalls nachgewiesen.



Auch bei der Reaktion des Sorbinsäureesters entstehen grössere Mengen von Schmieren, deren Natur sich dahin aufklären liess, dass im wesentlichen Additionsprodukte der Benzopersäure an die Doppelbindung in Form von monobenzoylierten Glykolen vorliegen. Ca. 2 g der harzigen Destillationsrückstände lieferten bei der Verseifung mit starkem Alkali ca. 0,5 g Benzoesäure. Die ursprünglich in der Lösung vorhandene Benzoesäure wurde vor der Aufarbeitung quantitativ mit Soda entfernt.

+) R e i n e Lösungen von Persäure halten sich dagegen bei 0° häufig wochenlang, bei gew. Temp. tagelang fast unverändert. Die Angaben von BOESEKEN (R.44, 90) können darin bestätigt werden.

Es wurde nunmehr geprüft, ob diese Nebenreaktion auch bei einfachen Äthylenen eintritt und dabei von der Überlegung ausgegangen, dass eine Anlagerung am ehesten bei unsymmetrisch substituierten Verbindungen nach Art des Biphenylenäthylens und des Diphenyläthylens zu erwarten wäre. Wie schon bemerkt wurde, verhielt sich das Biphenylenäthylen indifferent. Es wandelte sich lediglich langsam (und zwar trotz Lichtabschluss) in sein Polymeres um.[1] Anders beim asymmetrischen Diphenyläthylen, und hier zeigte sich besonders deutlich der Einfluss des Lösungsmittels. In Äther führte die Reaktion in normaler Weise zur Oxydbildung, in Chloroform wurde neben dem Oxyd jeweils in einer Ausbeute von 10-15 % das Anlagerungsprodukt erhalten, und zwar unabhängig davon, ob die Persäure in grossem Überschuss oder in berechneter Menge angewandt wurde. Dies ist wichtig - denn damit entfällt die Möglichkeit, dass das Anlagerungsprodukt durch Reaktion des primär nach PRILESHAJEW gebildeten Oxyds mit Benzoesäure, die beim Selbstzerfall der Benzopersäure etwa in besonders reaktionsfähiger Form entstehen könnte, unter Sprengung der Oxidobrücke gebildet worden sein könnte.

Das Diphenyläthylenoxyd $(C_6H_5)_2\text{-}C\text{---}CH_2$ (O) erwies sich als mit dem von A.KLAGES[2] und C.PAAL[3] beschriebenen Oxyd identisch. Es kristallisiert aus

---

1) A. 443, 129.

2) B. 39, 1754 (1906).

3) B. 39, 2062 (1906).

Petroläther sehr schön in weissen Nadeln, die bei 54-55° schmelzen und im Gegensatz zu den früheren Angaben geruchlos sind. Die Umlagerung in Diphenylacetaldehyd geht bei der Einwirkung verdünnter Säuren[1], durch Kochen mit Bisulfit, oder auch schon beim Stehen leicht von statten. Dieses Verhalten entspricht ganz dem Verhalten anderer,[2] auch fetter[3] Äthylenoxyde.

Das Anlagerungsprodukt, dem nach Analyse und Eigenschaften die Struktur eines Diphenyl-äthylenglykol-monobenzoates zukommt, bildet seidenglänzende, feine Nädelchen vom F. 153°. Es wurde in der Hitze mit alkohol.Kali verseift, Glykol und Benzoesäure wurden quantitativ bestimmt.

Damit wurde zum ersten Male eine monobenzoyliertes Glykol als N e b e n p r o d u k t der PRILESHAJEW'schen Reaktion nachgewiesen; als Z w i s c h e n p r o d u k t kommt es, wie schon ausgeführt wurde, nicht in Betracht.

Wenn eine intermediäre Verbindung bei der PRILESHAJEW'schen Reaktion überhaupt entsteht, so kann sie lediglich die Struktur eines Persäureesters besitzen (s.S.4). Ein Ester dieser Gattung war bisher bekannt. BAEYER[4] stellte zuerst den Terophtaldipersäureester (Terephtalsäureester des Äthylhydroperoxyds) her.

$$C_2H_5O\text{-}O\text{-}CO\text{-}C_6H_4\text{-}CO\text{-}O\text{-}O\text{-}C_2H_5$$

---

1) B. 39, 1754 (1906).

2) B. 38, 1969 (1905)

3) C.r. 140, 1458, 1595; 141, 662.

4) B. 34, 738 (1901).

Würde nun z.B. die Reaktion des Äthylens mit Benzopersäure über ein persäureesterartiges Anlagerungsprodukt führen, so sollte der Benzoesäureester des Äthylhydroperoxyds entstehen:

$$H_3C\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}O\text{-}CO\text{-}C_6H_5 \ ,$$

von dem aus Analogiegründen Beständigkeit zu erwarten war.

Leider gelang es unter den angewandten Versuchsbedingungen nicht, das Äthylen mit Benzopersäure nachweisbar in Reaktion zu bringen. Die konzentrierten Persäurechloroformlösungen nahmen innerhalb 2-3 Tagen beim Schütteln mit Äthylen weder unter gelindem Überdruck, noch unter 3 Atm. mehr von diesem Gase auf, als dessen Löslichkeit in Chloroform entspricht. Immerhin lassen die Versuche noch die Möglichkeit offen, dass eine langsame Reaktion zwischen Äthylen und der Persäure in geringem Betrage stattgefunden hat, was jedoch in dem im exp. Teile näher beschriebenen Falle eine Höchstausbeute von 0,4 g Äthylenoxyd hätte erwarten lassen. Bei den grossen exp. Schwierigkeiten der Isolierung einer so geringen Menge der bei Zimmertemperatur flüchtigen Verbindung aus der Chloroformlösung der Persäure, die ohne besondere apparative Hilfsmittel gar nicht durchzuführen gewesen wäre, musste auf die Reindarstellung des Äthylenoxyds verzichtet werden. Das Verdampfen der entsäuerten Chloroformlösung ergab keinen Rückstand, der auf die Bildung eines Anlagerungsproduktes der Persäure hätte schliessen lassen.

Nach dem Scheitern dieses Versuches war ein anderer Weg zur Synthese von Persäureestern ausfindig zu machen.

1. Die Benzoylierung von Hydroperoxyden ist deshalb

nicht möglich, weil die betr. Verbindungen (mit Ausnahme der einfachsten Vertreter) nicht bekannt sind und auch keine Möglichkeiten zu ihrer Darstellung vorhanden zu sein scheinen.

2. Die Umsetzung des Na=Salzes der Persäure mit Alkylhalogeniden kommt in Anbetracht der sehr grossen Unbeständigkeit dieses Salzes ebenfalls nicht in Frage. Ausserdem würden diese Umsetzungen bei gewöhnlicher Temp. schwerlich vor sich gehen. - Ein Silbersalz der Persäure ist nicht bekannt. Beim Versetzen der wässrigen Na=Salzlösung mit Silbernitrat erfolgt sofort graue Fällung von Silberoxyd.[1)]

3. Diazoverbindungen könnten mit Benzopersäure analog wie mit Benzoesäure[2)] reagieren. STAUDINGER erhielt aus Diphenyldiazomethan in 90 % Ausbeute den Benzoesäure-benzhydrylester. Ginge die Reaktion mit Benzopersäure entsprechend vor sich, so gelangte man zum Benzhydrylester der Benzopersäure:

$$(C_6H_5)_2C{<}^{N}_{N} + HO{-}O{-}CO{-}C_6H_5 = N_2 + (C_6H_5)_2C{<}^{H}_{O{-}O{-}CO{-}C_6H_5}$$

Die Umsetzung des Diphenyldiazomethans[3)] und des Diazofluorens[4)] mit Benzopersäure wurde deshalb untersucht. Sie führte auch nicht spurenweise zur Bildung von Estern, sondern es entstanden ausschliesslich die Ketone. Benzophenon, bezw. Fluorenon, wurden quantitav isoliert.

----

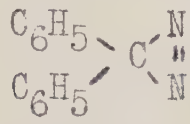
1) B. 33, 1569, 1581 (1900).

2) B. 49, 1936 (1916).

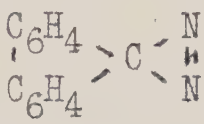
3) B. 49, 1932 (1916).

4) B. 49, 1951 (1916).

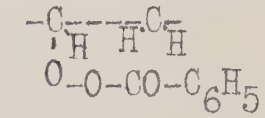
Die höheren Diazoverbindungen scheinen sich der Benzopersäure gegenüber fast wie bei der Autoxydation[1] zu verhalten. Der Mechanismus dieser Reaktion erscheint ebenso unklar wie der der PRILESHAJEW'schen Reaktion; deutbar ist auch er so, dass Benzopersäureester zunächst entstehen, aber spontan unter Benzoesäureabspaltung in die Ketone zerfallen. Dieser Zerfall kann bei



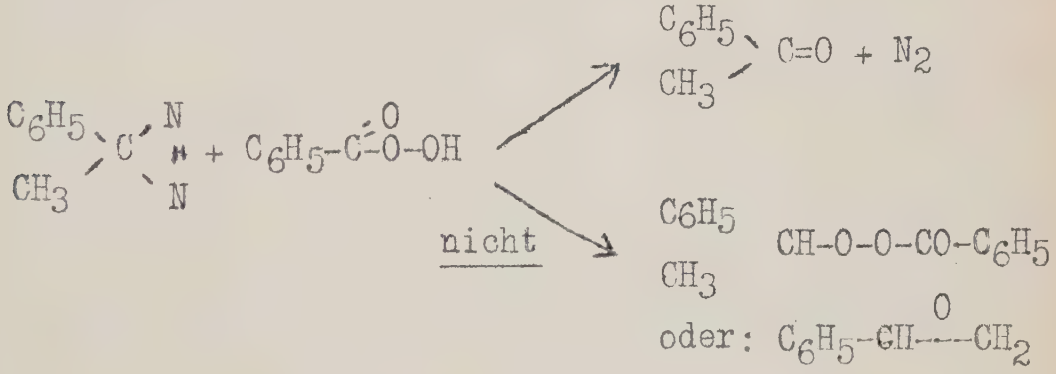
und



lediglich zu den Ketonen führen. Anders bei einer Verbindung von folgender Struktur:



Die aus Diazoverbindungen von der Formel $-C(N_2)-CH_2-$ und Benzopersäure entstehen könnte. Hier ist die Bildung eines Oxyds dann möglich und wahrscheinlich, wenn beide Reaktionen über die Stufe des Persäureesters verlaufen. Es wurde deswegen anschliessend das Phenylmethyldiazomethan[2] untersucht.



Das Acetophenon entstand in quantitativer Ausbeute, ohne Beimischung von Styroloxyd.

In den Verlauf der PRILESHAJEW'schen Reaktion haben die Versuche mit höheren Diazoverbindungen demnach

---

1) B. 44, 2202 (1911); 49, 1887, 1935 (1916).

2) B. 49, 1907 (1916).

kein Licht gebracht. Es schien in diesem Zusammenhang aber noch von Interesse, das Verhalten des Diazomethans selbst der Persäure gegenüber kennen zu lernen.

Die Umsetzungen wurden bei 0° in äther. Lösung vorgenommen. Dabei erwies sich zunächst, dass die Reaktion in verschiedener Richtung verläuft, je nachdem man die Persäurelösung in die Diazomethanlösung einfliessen lässt oder umgekehrt.

Gibt man die Diazomethanlösung langsam zu der Persäurelösung, d.h., ist während der Reaktion immer ein Überschuss von Benzopersäure vorhanden, so werden annähernd 2 Mol Diazomethan verbraucht unter Bildung von Benzoesäuremethylester. (Dest.b.13 mm Hg, Sp.62-64°) Offenbar geht diese Reaktion so vor sich:

$$2\ CH_2(N_2) + C_6H_5\text{-}CO\text{-}O\text{-}OH = \underset{\cdots\cdots}{H_2C{=}O} + C_6H_5\text{-}COOCH_3 + 2\ N_2$$

Der Formaldehyd konnte in dem wässr. Auszug der Ätherlösung nicht nachgewiesen werden. Möglicherweise entsteht eine Verbindung der Zusammensetzung $(CH_2N_2 + O)$, die sich nicht fassen liess.

Nimmt man hingegen die Umsetzung so vor, dass die Persäure langsam zu dem Diazomethan zugegeben wird, so reagiert 1 Mol Diazomethan mit 1 Mol Persäure:

$$CH_2(N_2) + C_6H_5\text{-}CO\text{-}O\text{-}OH = N_2 + \underset{==========}{C_6H_5\text{-}C(=O)\text{-}O\text{-}CH_3}$$

und man erhält den bisher nicht bekannten Benzopersäuremethylester in Gestalt einer farblosen, aromatisch und etwas dumpf stechend riechenden Flüssigkeit. - - Die Reaktionslösung wurde entsäuert, der Äther im Vakuum verdampft und der Rückstand bei 13 mm Hg destilliert. Dabei ging nach einem geringfügigen

Vorlauf von Benzoesäureester (60-62°) der Methylester der Benzopersäure vom Sp. 82-85° über. Die Elementaranalye ergab gute Übereinstimmung mit der Formel $C_7H_6O_3$. Beim Stehen zerfällt der Ester langsam, aus angesäuerter Jodkalilösung macht er allmählich Jod frei. Mit Cyclohexen reagiert der Benzopersäureester sehr energisch unter starker Erwärmung. Weitere Versuche hierüber konnten nicht mehr angestellt werden, da die Darstellungsmethode erst kurz vor Abschluss vorliegender Arbeit aufgefunden wurde.

Die bisherigen Versuche haben für die Annahme einer Persäure-Ester-artigen Additionsverbindung als Durchgangsphase bei der PRILESHAJEW'schen Reaktion keine Stütze erbringen können. Ein absoluter Gegenbeweis für diese Möglichkeit liegt zwar nicht vor. Viel zwangloser würde sich diese Reaktion indessen durch die Annahme deuten lassen, dass sie im Sinne PRILESHAJEWs über mit Hauptvalenzen nicht formulierbare Anlagerungsverbindungen nach Art KÉKULÉ'scher Doppelmoleküle führt, die so labil sind, dass sie unmessbar rasch zerfallen.

Träfe diese Annahme zu, so wäre es möglich, dass allgemein Substanzen mit labil gebundenem Sauerstoff imstande sind, die PRILESHAJEW'sche Reaktion einzugehen: z.B. Aminoxyde. Dies erscheint umso wahrscheinlicher, als verschiedene Aminoxyde[1] bei der thermischen Zersetzung atomaren Sauerstoff abgeben. Das N=Methylpiperidin-N-oxyd (WOLFFENSTEIN)[2] gibt schon bei mässigem Erwärmen seinen Sauerstoff in molekularer Form ab,

---

1) B. 34, 12 (1901).

2) MEYER-JACOBSEN, II, 3, 816.

ebenso zum Teil das Dimethylanilin-N-oxyd. Im letzten Falle tritt ein Teil des Sauerstoffs allerdings mit der andern Zerfallskomponente in Reaktion, um diese weitgehend zu Farbstoffen und Schmieren zu oxydieren.

Dieses Verhalten ist durchaus analog dem Verhalten der Benzopersäure bei der thermischen Zersetzung, die unter diesem Gesichtspunkte näher untersucht wurde. Als Zersetzungsprodukte wurden Sauerstoff, Kohlendioxyd und Kohlenoxyd aufgefangen und quantitativ bestimmt. Je langsamer die Zersetzung vorgenommen wurde, desto weniger CO_2 und CO entstanden, und desto mehr Sauerstoff kam zur Entwicklung. Die erhaltenen Werte für Sauerstoff schwankten daher zwischen 10 und 24 % d.Th. (auf aktiven Sauerstoff berechnet), die Werte für CO_2 zwischen 25 und 35 % (auf die Carboxylgruppe ber.). Das Kohlenoxyd entstand dem Volumen nach zu ½ bis 1/1 des O_2=Volumens.- Die Kohlensäure entstand nicht durch Abspaltung der Carboxylgruppe; in diesem Falle hätte unter den festen Zersetzungsprodukten Phenol erwartet werden können, das selbst dann, wenn es nur zu wenigen Prozenten der theoretischen Ausbeute entstanden wäre, noch mit aller Schärfe nachzuweisen gewesen wäre. Dies war indessen nicht der Fall, sondern der zersetzte Persäurerückstand enthielt neben einer minimalen Menge von Schmieren ausschliesslich Benzoesäure. Diese Benzoesäure wurde quantitativ bestimmt; die Ausbeute bleibt gegenüber der theoretischen etwas zurück. Berechnet man die Menge CO_2 + CO (in dem bei der Zersetzung gefundenen Verhältnis), die durch vollständige Oxydation der fehlenden Benzoesäure entstehen kann, so ergibt sich weitgehende Übereinstimmung mit

den Ausbeuten des Versuchs.

Ein von GELISSEN[1] bei Reaktionen des Dibenzoylperoxyds nachgewiesenes Nebenprodukt, die p-phenyl-benzoesäure, wurde unter den Rückständen in verschwindender Menge aufgefunden.

Die Zersetzung der Benzopersäure bei höherer Temperatur weist demnach Ähnlichkeit mit der Zersetzung des Dimethylanilin-N-oxyds auf. Der in Freiheit gesetzte Sauerstoff kommt nur zum kleinsten Teile zur Molekülbildung, sondern wirft sich hauptsächlich in statu nascendi auf einen Teil der Benzoesäuremoleküle, um diese vollkommen zu CO_2, bezw. CO abzuoxydieren. -

Daraufhin wurde der Versuch gemacht, ein leicht zugängliches N-oxyd, das Chinaldin-N-oxyd[2] mit ungesättigten Verbindungen in Reaktion zu bringen. Dies gelang nicht. Mit Stilben z.B. reagierte das N-Oxyd weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch beim Erhitzen, ja nicht einmal beim direkten Zusammenschmelzen. Es ist jedoch leicht möglich, dass besser geeignete N-Oxyde eine Oxydbildung ergeben können, ja sogar wahrscheinlich im Hinblick auf die Tatsache, dass intramolekulare Umlagerungen von N-Oxyden zu C-Oxyden schon bekannt sind.[3] [4]

Auch aus einem anderen System mit labil gebundenem Sauerstoff, dem Chloralhydroperoxyd, das nach BAEYER[5] dargestellt wurde, gelang die Übertragung ak-

---

1) B. 58, 767 (1925).

2) B. 58, 2335 (1925).

3) J.Ch.Soc. 1926, 445-50, Isomerisation des Oxyds v. PERKIN zu β-Homochelidonin.

4) B. 52, 1667 (1919). Methyl-allyl-anilin-N-oxyd in ein Alkoxylamin.

5) B. 33, 2479 (1906).

tiven Sauerstoffs auf ungesättigte Verbindungen nicht. Jeweils die berechneten Mengen von Cyclohexen, as.Diphenyläthylen und Stilben wurden in trockener ätherischer H_2O_2=Lösung, die stark konzentriert angewandt wurde, mit wasserfreiem Chloral zusammengegeben. Aber sei es, dass das Chloralhydroperoxyd sich erst bei vollkommenem Abdampfen des Äthers bildet, sei es - was wahrscheinlich ist - dass der Sauerstoff in dieser Verbindung nicht labil genug gebunden ist, - das Ausgangsmaterial wurde unverändert zurückgewonnen, mit Ausnahme des Cyclohexens, das zu einem Betrage von ungefähr 30 % in schwarze Schmieren verwandelt wurde.

Anschliessend wurde das Verhalten zweier Körperklassen gegen Persäure kurz geprüft: der Enole und der aromatischen Kohlenwasserstoffe Naphtalin, Phenanthren, Anthrazen, ferner Acenaphten.

Acetessigester reduziert den Titer von Persäurelösungen sehr rasch, ohne aber selbst nachweisbar zu reagieren. Dieser Befund kann damit erklärt werden, dass esterhaltige Persäurelösungen stets sehr unbeständig sind. Zu Beginn dieser Arbeit wurde des öfteren die Beobachtung gemacht, dass Persäurelösungen sich sehr schlecht halten, wenn die Lösungen des Natriumsalzes durch Ausäthern nicht sorgfältig von Benzoesäureester befreit werden. - Auch der wenig enolisierte Malonester reagiert nicht.

Von den aromatischen Verbindungen blieb das Naphtalin völlig unverändert. Die übrigen, - am wenigsten das Acenaphten, am meisten das Anthrazen, - bildeten als Nebenprodukte tief dunkle, sauerstoffhaltige Schmieren. Die Hauptmenge des Ausgangsmaterials wurde immer zurückgewonnen. Das Anthrazen konnte

nur durch häufiges Umkristallisieren aus Benzol wieder rein erhalten werden.

Die Aufspaltung der Oxyde des Cyclohexens und des Stilbens

Die Aufspaltung von Äthylenoxyden durch Hydrolyse führt nach BOESEKEN in der Regel[1] zu trans-Diolen.

Die Aufspaltung des Cyclohexenoxyds über das Diacetat führte im Gegensatz dazu zum cis-Diol, das durch Misch-Sm. mit einem Vergleichspräparat identifiziert wurde. - Aus Stilben konnte mit Benzopersäure lediglich das höher schmelzende Oxyd, F.69° erhalten werden. Nach dem Oxyd vom F.42° wurde in den Mutterlaugen vergeblich gesucht. Das Stilbenoxyd wird sehr leicht zum Stilbenhydrat hydriert. - - Die Aufspaltung der Oxydbrücke mit Essigsäureanhydrid gelang bei diesem Körper nicht; sie scheint denn nicht in allen Fällen möglich zu sein. - - Auch nicht gelang die Aufspaltung mit Wasser im Einschlussrohr bei 150-170°. Es entstand dabei eine kristallisierte Substanz vom F.90-95°, die aber nicht das Diol ist. Die Erhöhung des Schmelzpunktes lässt sich so erklären, dass das Oxyd denselben Zerfall erlitten hat, der bei der trockenen Erhitzung vor sich geht:[2]

$$2\ C_6H_5\text{-}CH\text{-}CH\text{-}C_6H_5 \;(\text{O}) = 2\ C_6H_5\text{-}CHO + C_6H_5\text{-}CH{=}CH\text{-}C_6H_5$$

Das Reaktionsprodukt bestand aus einem Gemisch von Stilben und Stilbenoxyd. Im wässrigen Filtrat war ein deutlich nach Benzaldehyd riechendes Öl vorhanden.

---

1) vgl. R.KUHN, B. 58, 919, 925 (1925).

2) TIEFFENEAU, C. 1926 (I) 2457.

II. EXPERIMENTELLER TEIL.

Darstellung der Benzopersäure nach BAEYER. [1]

Bei der Herstellung der Benzopersäurelösungen nach der Vorschrift von BAEYER ist es nicht unerlässlich, das Benzoylperoxyd in Äther zu lösen, sondern es kann in Suspension angewandt werden. Sofern die Umsetzung nur immer bei 0° und innerhalb einer ½ Std. vorgenommen wird, führt sie zu 80-90 % der Theorieausbeute. Die mehrfach in der Literatur angegebenen Abänderungsvorschläge dürften diese Ausbeute nicht wesentlich erhöhen. Die alkalische Lösung des Na-Salzes muss sorgfältigst ausgeäthert werden, wenn die Benzopersäurelösung haltbar sein soll.

Darstellung der Benzopersäure nach BERGMANN. [2]

Zur Darstellung kleinerer Mengen von Benzopersäure ist das von BERGMANN angegebene Verfahren geeigneter. Wenn nicht ganz reines Na_2O_2 verwandt wird, so muss ein entsprechender Überschuss davon eingesetzt werden. Schüttelt man eine Lösung von 20 g Na_2O_2 mit 28 g portionenweise zugegebenen Benzoylchlorids und Eis im Scheidetrichter, saugt dann vom Benzoylperoxyd rasch ab (immer unter strenger Kühlung) und säuert nach Zugabe von viel Eis mit H_2SO_4 an, so erhält man durch Ausschütteln mit Chloroform oder Äther ca. 10-12 g Benzopersäure. Schnelles Arbeiten auch hier vorausgesetzt.

---

1) B. 33, 1575 (1900).

2) C.1925 (I) 1911.

Darstellung des Oxidosorbinsäureesters.

1. Anwendung äquivalenter Mengen Sorbinester und Persäure. 5,5 g Ester (39 mg-aeq.) wurden mit 5,52 g (40 mg-aeq.) Benzopersäure in 62 ccm Äther 10 Tge. stehen gelassen. Nach dieser Zeit waren noch ca. 5 % der angew. Persäure unverändert. Die Reaktionslösung wurde mit Sodalsg., zuletzt mit NaOH erschöpfend ausgeschüttelt, mit Na_2SO_4 getrocknet und der Äther verdampft. Der Rückstand (5,8 g) wurde im Vakuum destilliert. Die erste Fraktion bestand aus unverändertem Sorbinsäureester (Sp.85° bei 10 mm Hg), die zweite Fraktion (2,3 g) ging bei 103-106° (12 mm Hg) als schwach gelbliches Öl über. Die Selbstzersetzung der Benzopersäure betrug in der esterhaltigen Lösung im Lauf von 10 Tagen annähernd 50 %; der Titer einer reinen Vergleichslösung verminderte sich in derselben Zeit um 15 %.

2. Anwendung von 2 Mol Persäure auf 1 Mol Ester. 10 g Ester (71 mg-aeq.) wurden mit 19,6 g (142 mg-aeq.) Persäure in 320 ccm Äther 3 Wochen, anfangs in Eis, später bei Zimmertemp., stehen gelassen. Nach dieser Zeit waren noch 15 % der angew. Persre. unverändert. Aufarbeitung wie beim ersten Versuch. Die Dest. lieferte nur kleinen Vor- und Nachlauf, sowie eine Hauptfraktion (6g) vom Sp. 102-106° (12 mm Hg). Eine Probe des Öles reagierte nicht mit Br_2 in äther.Lsg.; ein krist. Anilid wurde nicht erhalten; ebensowenig führte Verseifung mit Alkali zu einer krist. Säure.

Subst. 0,1927 g - CO_2: 0,4332 g, H_2O: 0,1353 g

$C_8H_{12}O_3$, ber. C: 61,5 % H: 7,7 %

gef. C: 61,33 % H: 7,85 %

3. Anwendung von 2 Mol Persäure in Portionen auf 1 Mol Ester. 13,5 g Ester (93 mg-aeq.) wurden zunächst mit 13 g (95 mg-aeq.) Persre. 8 Tage stehen gelassen, dann im Laufe von 14 Tgn. weitere 95 mg-aeq. Persre. in kleinen Portionen zugefügt. Nach 4 Wchn. waren ca. 20 % Persre. noch unverändert, die Aufarbeitung führte zu reinem Oxidosorbinester. Die zweite Doppelbindung reagierte auch bei diesem Verfahren nicht.

Verseifung der Destillationsrückstände.

Bis zu 30 % des Oxidoesters bleiben bei der Fraktionierung als braune Harze im Kolben zurück. Diese Harze zersetzen sich bei der Dest. im Hochvakuum vollkommen. 2 g der braunen Schmieren wurden längere Zeit mit Alkali gekocht; durch Äther wurde aus der alkalischen Lsg. nichts aufgenommen. Hierauf wurde angesäuert und das aus erneutem Ätherauszug gewonnene braune Harz mit Gasolin extrahiert. Erhalten ca. 0,4 g Benzoesäure. F.118°, Misch-Sm. mit reiner Benzoesäure 122°.

Hydrierung des Oxidoesters.

Die Hydrierung verläuft mit Pd=mohr oder Pd-Ca-Carbonat in abs. Alkohol sehr glatt. 1,096 g Esteroxyd wurden mit 0,5 g Katalysator in 5 ccm abs.Alk. während 2½ Stdn. geschüttelt. Es wurden 320 ccm H_2 (0°, 760 mm) aufgenommen. (Theor. für 2 Mol H_2 314,7 ccm). Der entstandene gesättigte Oxyfettsäureester wurde im Vakuum dest.; Sp.112-114° (12 mm Hg) Ausbeute 1 g.

Subst. 0,1631 g - CO_2: 0,3564 g, H_2O: 0,1460 g

$C_8H_{16}O_3$; ber. C: 60,0 % H: 9,7 %

gef. C: 59,6 % H: 10,0 %

Oxydation des hydrierten Esters.

Die Oxydation mit HNO_3 führte nicht zum Ziel. Hierauf wurde der hydrierte Ester mit Alkali verseift, die H_2SO_4-saure Lsg. ausgeäthert und der Äther verdampft. Der Rückstand (0,25 g) wurde mit 5 ccm 4 n H_2SO_4 versetzt und 0,55 g CrO_3 (berechnete Menge + 10 %) zugefügt. Nach längerem Kochen am Rückflusskühler wurde SO_2 eingeleitet und dann ausgeäthert. Nach Verdampfen des Äthers hinterblieben 0,02 g, mit wenig farbl. Krist. durchsetzte, nach Essigsäure riechende Flüssigkeit. - Die saure Lsg. wurde während 20 Stdn. kontinuierlich mit Äther extrahiert. Es wurden so 0,1 g weisse Kristalle vom F.175-177° erhalten. Mischprobe mit Bernsteinsre. F. 182°. Die ganze Menge aus wenig H_2O umkristallisiert: F. 185°. Eine Probe davon lieferte mit P_2O_5 in kleinem Schälchen erwärmt Bernsteinsäureanhydrid. F. 120°.

Einwirkung von Benzopersäure auf Muconsäureester.

0,8 g Muconsäuredimethylester (4,8 mg-aeq.) F.154° wurden mit 0,73 g (5,3 mg-aeq.) Persre. in 16 ccm Äther 4 Wchn. stehen gelassen. 50 % der Persre. blieben unzersetzt. Nach Ausschütteln mit Soda, Trocknen und Verdampfen des Äthers wurden 0,75 g reinen Muconsäureesters F. 154° wiedergewonnen. Misch-Sm.: keine Depression.

Darstellung von Dioxido-trans-trans-diphenylbutadien.

3 g tr.-tr.-Diphenylbutadien (14,6 mg-aeq.) wurden mit 14,6 mg-aeq. (2,2 g) Persre. in 40 ccm $CHCl_3$ während 11 Tgn. stehen gelassen. Aus der Lsg. waren dann 1,0 g weisse Nadeln auskristallisiert, die abgesaugt und aus abs. Alk. umkristallisiert wurden. F.151°.

Aus der Mutterlauge wurde nach Entfernung der Benzoesre. und Verdampfen des Chloroforms durch Umkristallisieren des halbfesten, schwach benzaldehydartig riechenden Rückstandes eine weitere Menge (0,8 g) des Dioxydes gewonnen.

Subst. 3,785 mg - CO_2: 11,250 mg, H_2O: 2,070 mg
$C_{16}H_{14}O_2$; ber. C: 80,7 % H: 5,9 %
gef. C: 81,06 % H: 6,12 %

Als Nebenprodukt entstanden gelbe Schmieren, aus denen nichts Kristallisiertes erhalten wurde. Bei der Behandlung von Diphenylbutadien entstehen diese Schmieren als Hauptprodukt. Durch Extraktion mit Gasolin lassen sich kleine Mengen krist. Oxyds aus ihnen gewinnen, während die Behandlung mit anderen Lösungsmitteln versagt.

Einwirkung von Benzopersäure auf Di=biphenylenbutadien.

1. In Äther. 5 g Di-b. (30,8 mg-aeq.) wurden mit 30,8 mg-aeq. (4,25 g) Persre. in 100 ccm Äther während 2 Wchn. stehen gelassen, ohne dass sich die Persre. merklich zersetzte. Nach dieser Zeit wurde die Gesamtmenge des Butadiens unverändert abgesaugt. F. unverändert.
2. In Chloroform. 5,3 g Subst. (32,6 mg-aeq.) wurden mit 4,7 g (34,3 mg-aeq.) Persre. in 98 ccm Chloroform 4 Wchn. stehen gelassen. Der ungelöste Anteil (4,3 g) wurde abfiltriert und mit wenig Chloroform gewaschen; F. höher als 280°. Aus der Chloroformlsg. wurden nach Ausschütteln mit Sodalsg. weitere 0,9 g Subst. gewonnen, deren F. ebenfalls höher als 260° lag.

Einwirkung von Benzopersäure auf Biphenylenäthylen.

4,5 g (30 mg-aeq.) B. wurden mit 30,2 mg-aeq. (4,17 g) Benzopersre. in 52 ccm Chloroform bei 0° im Dunkeln stehen gelassen. Über Nacht nahm der Titer der Lsg. um 75 % gegenüber dem einer Vergleichlsg. ab; bei weiterem Stehen bei Zimmertemp. nahmen beide Lsgn. gleich schnell an aktivem Sauerstoffgehalt ab.
Nach 3 Tgn. wurden der ungelöste Rückstand (1,5 g(abfiltriert; er erwies sich als das von WIELAND und KRAUSE[1]) beschriebene Polymere. Aus der Mutterlauge wurde ein schmieriges, dunkelbraunes Rohprodukt gewonnen (3 g), aus dem sich nach Anreiben mit Methylalk. eine weitere Menge (1,8 g) des polymeren Kohlenwasserstoffs isolieren liess. Der Rückstand, 1,5 g einer braunen, nicht kristallisierbaren Schmiere, die möglicherweise ein Reaktionsprodukt darstellte, wurde nicht weiter untersucht.

Einwirkung von Benzopersäure auf as.Diphenyläthylen.

1. Umsetzung aequivalenter Mengen in Chloroform.
10 g (56 mg-aeq.) Diphenyläthylen wurden mit 8,15 g (59,1 mg-aeq.) Benzopersre. in 125 ccm Chloroform ½ Tg., zuerst in Eis, stehen gelassen, bis alle Persre. verbraucht war. Nach Ausschütteln der Benzoesre. und Verdampfen des Chloroforms hinterblieb ein Gemisch eines sehr schön krist., farbl. Körpers mit einem Öl. Ausbeute: 12,5 g. Die ganze Menge wurde mit abs.Äther angerieben, ½ Std. in Eis gestellt und dann abgesaugt. Es hinterblieben 1,5 g weisse Nadeln vom F.151°, nach Umkrist. aus CH_3OH F.153° (Monobenzoat des Diphenyläthylenglykols).

---

1) B. 55, 3315 (1922).

Subst. 4,042 mg - CO_2: 11,74 mg, H_2O: 2,22 mg
$C_{21}H_{18}O_3$; ber. C: 79,3 % H: 5,6 %
gef. C: 79,21 % H: 6,14 %

Aus der äther. Mutterlauge wurde das Lösungsmittel verdampft und der Rückst., ein fast farbl. Öl, im Vakuum dest. Bei 15 mm Hg ging die Hauptmenge bei 142-150° über, im Hochvakuum bei 130-140° (Diphenylacetaldehyd). Mit fuchsinschwefliger Sre. intensive Violettfärbung. Red. ammoniakalische Silbernitratlsg.

Von jeder Fraktion wurde eine besondere Analyse gemacht, die immer dieselben Werte ergab; der etwas zu niedere C-Wert ist auf eine geringfügige sauerstoffreichere Verunreinigung zurückzuführen, die allen Fraktionen gemeinsam war. Welcher Art diese Verunreinigung war, liess sich nicht feststellen.

Substanz 0,1731 g - CO_2: 0,5365 g, H_2O: 0,0938 g
$C_{14}H_{12}O$; ber. C: 85,7 % H: 6,1 %
gef. C: 84,55 % H: 6,06 %

2. Umsetzung aequivalenter Mengen in Äther.

17,5 g (7,3 mg-aeq.) Diphenyläthylen wurden mit 14,8 g Benzopersre.(107,7 mg-aeq.) Benzopersre. in 200 ccm Äther, anfänglich bei 0°, stehen gelassen. Die Reaktion war erst nach 5 Tgn. beendet. Aufarbeitung wie beim 1.Versuch. Erhalten 19,0 g Rohprodukt, (farbl.Öl), aus dem sich nach ½-täg. Stehen in Eis reichlich Kristalle abschieden. Nach Anreiben mit CH_3OH und Stehen in Kältemischung wurden 8 g weisse Kristalle vom F. 48-54° abgesaugt, nach Umkrist. aus Gasolin F.54°. Das so erhaltene Diphenyläthylenoxyd ist nur teilweise unzersetzt destillierbar; schon während der Dest. wandelt sich der Kolbeninhalt langsam in Diphenylacetaldehyd um. Nach Abdampfen des CH_3OH aus der Mutterlauge wurde die ganze

Menge des Öles lang mit konz. Bisulfitlsg. am Rückfluß gekocht. Die abgesaugte Bisulfitverbindung des Diphenylacetaldehyds wurde sodann mit Sodalsg. in der Hitze zerlegt, ausgeäthert und der Äther verdampft. Rückstand: 4,5 g gelbes Öl. Sp. 170-176° (14 mm). Bei einem zweiten Versuch wurden ca. 10 % der angew. Menge Diphenyläthylen als Glykol isoliert. Durch Kochen mit Bisulfitlsg. wurde das Diphenyläthylenoxyd glatt in Diphenylacetaldehyd umgelagert.

3. Einwirkung von 2 Mol Persäure auf 1 Mol D. in Chlorof.

4,0 g (22,2 mg-aeq.) D. wurden mit 44,4 mg-aeq. (6,1 g) Persre. in 120 ccm Chloroform, zuerst bei 0°, stehen gelassen. Nach 10 Tg. war alle Persre. verbraucht. Aufarbeitung genau wie bei den vorigen Versuchen. Rohausbeute: 5,3 g. Mit CH_3OH angerieben und in Kältemischung gestellt, krist. 0,8 g Benzoat F.153° aus, die abgesaugt wurden. Das Öl wurde im Vakuum dest.; Sp. 160-166°(13 mm). Die Ausbeute an Benzoat wurde durch die Anwendung eines grossen Persäureüberschusses demnach nicht gesteigert; der Mehrverbrauch an Benzopersre. beruht auf bes. schnellem Selbstzerfall.

Verseifung des Diphenyläthylenglykol-monobenzoats.

0,8 g Benzoat wurden mit dem Doppelten der ber. Menge (0,3 g) KOH in 5 ccm abs.Alk. 1 Std. auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Zufügen von H_2O fielen 0,4 g Glykol F.120° aus; aus heissem H_2O umkrist. F.121°, Mischprobe mit reinem Glykol 121°. Aus der wässr. Lsg. wurde im Vakuum der Alk. weggenommen und die Lsg. dann ausgeäthert. 0,05 g Kristalle, F.120°. Aus der wässr. Lsg. wurden 0,3 g Benzoesre. isoliert.

Berechnet: 0,54 g Glykol, 0,31 g Benzoesäure.
Gefunden: 0,45 g Glykol, 0,3 g Benzoesäure.

Bestimmung der Löslichkeit von Äthylen in Chloroform.

Chloroform löst bei 0° 0,196 % (g/g) Äthylen. (50 ccm Chloroform absorbieren bei 0°, 760 mm, 118 ccm C_2H_4, bei 20° 742 mm, 130 ccm C_2H_4).

Einwirkung von Benzopersäure auf Äthylen.

I. Angew. 65 ccm Chloroformlsg. von Persre. 1 ccm verbraucht nach Zusatz von KJ 3,14 ccm 1/10 n Thiosulfat. In 65 ccm sind 10,4 mg-aeq. Persre. - In einem Kolben mit doppelt durchbohrtem Gummistopfen werden nach Verdrängen der Luft durch Äthylen 65 ccm Persäurelsg. unter gelindem Überdruck von Äthylen 1/2 Std. in Eiswasser geschüttelt. Es wurden 130 ccm Äthylen aufgenommen. Der Titer der Lsg. blieb unverändert.

II. Derselbe Vers. wurde über 1 Std. ausgedehnt und bei Zimmertemp. geschüttelt. Auch hier wurde nur so viel Äthylen aufgenommen, als der Löslichkeit entspr.

III. Die Chloroformlsg. d. Benzopersre. wurde in eine Druckflasche eingefüllt und das Äthylen unter 3 Atm. Druck aus der Stahlflasche einer Druckhydrierungsapparatur eingepresst. Temp. 20°; Reaktionszeit 2 Tg. Angew. 75 ccm $CHCl_3$-Lsg. mit 32,4 mg-aeq. Persre. 1 ccm der Lsg. verbraucht (KJ + H_2SO_4) 8,65 ccm 1/10 n Thiosulfat. Aufarbeitung: nach 2 1/2 Tg. verbrauchte 1 ccm der Reaktionslsg. noch 4 ccm Thiosulfat, 1 ccm der Vergleichslsg. 6,90 ccm. Nach Ausschütteln mit Sodalsg., Trocknen und Verdampfen des Chloroforms hinterblieb eine gerade wahrnehmbare Menge einer öligen Subst., die nicht weiter untersucht werden konnte. Die Hauptmenge der Benzopersre. ist auch bei diesem Versuch nicht in Reaktion getreten.

Umsetzung von Persäure mit Diphenyldiazomethan.

I. 5,8 g D. (25,6 mg-aeq.) wurden in 20 ccm abs. Äther gelöst und unter guter Kühlung langsam mit 3,86 g (28 mg-aeq.) Benz. persre. in 77 ccm Äther zersetzt, so dass die Innentemp. + 3° nicht überstieg. Trotz der niedrigen Temp. erfolgte momentane Reaktion unter Entwicklung grosser Stickstoffblasen. Nach 2-täg. Stehen bei 0° war die Reaktion beendet.

Aufarbeitung. Es wurde 3-mal mit Bicarbonat ausgeschüttelt, nachgewaschen und die wässr. Lsg. angesäuert. Ausbeute an Benzoesre. 3,1 g (ber. 3,36 g) F.123°.

Die Ätherlsg. wurde getrocknet, danach der Äther im Vakuum weggenommen. Der Rückst., ein gelbes Öl, wog 5,6 g. Nach Impfen mit einer Spur Benzophenon erstarrte die ganze Menge im Lauf einiger Stdn. Auf Ton abgepresst: F. 48°, Misch-Sm. (Benzophenon 48°) 48°. Die Subst. wurde ausserdem noch durch quantitative Überführung in das p-Nitro-phenylhydrazon als Benzophenon gekennzeichnet. 1 g Subst. + 0,84 g p-Nitro-phenylhydrazin wurde im Erlenmeyer unter Erwärmen in möglichst wenig Alk. gelöst. Erhalten wurden 1,5 g gelber Nadeln F. 154°.

II. Bei Anwendung geringerer Konzentrationen und beim Arbeiten bei Zimmertemp. waren die Versuchsergebnisse dieselben.

Umsetzung von Persäure mit Diazofluoren.

2,5 g D. (13 mg-aeq.) wurden in 10 ccm Äther gelöst und unter Eiskühlung mit einer Lsg. von 2,07 g (15 mg-aeq.) Persre. in Äther versetzt. Die Reaktion trat nur sehr langsam ein. (Durch Zugabe von etwas Kupferpulver konnte

sie bis zum Auftreten sichtbarer Gasbläschen beschleunigt werden. In diesem Falle war die Reaktion schon nach 1 tg. beendet). Nach mehrtägig. Stehen bei Zimmertemp. war alle Persre. verbraucht und die anfänglich dunkelrote Lsg. von orangeroter Farbe. Nach Ausschütteln mit Bicarbonat und Sodalsg. wurden 2,5 g Fluorenon vom F. 70-80° erhalten, nach Umkrist. aus Gasolin F.84° (Misch-F. mit Fluorenon 84°).

Umsetzung von Persäure mit Phenylmethyldiazomethan.

2,3 g (17,5 mg-aeq.) aus Acetophenonhydrazon frisch bereitetes Präparat wurden bei 0° mit 18 mg-aeq. (2,5 g) Persre. in insgesamt 56 ccm Äther umgesetzt. Die Reaktion verlief äusserst lebhaft. Nach 1-täg. Stehen bei gewöhnl. Temp. wurde die Benzoesre. ausgeschüttelt und der Äther nach Trocknen verdampft. Rückstand 2,0 g gelbes Öl, Sp. 202-204°. Ein Vorlauf von 0,4 g wurde ebenfalls als Acetophenon gekennzeichnet. Identifizierung durch quantitative Überführung in das o-nitro-phenylhydrazon.

Einwirkung von Benzopersäure auf Diazomethan.
Darstellung von Benzopersäure-methylester.

Vorversuch. 85 ccm alkoholfreie Ätherlsg. enthielten 11,2 mg-aeq. (o,48 g) Diazomethan. 39 ccm benzoesäurefreie Ätherlsg. von Persre. (11,2 mg-aeq. = 1,55 g) wurden langsam bei 0° zugegeben. Reaktion erfolgte momentan unter Entweichen grosser Stickstoffblasen und Entfärben der Lsg. Die Reaktionslsg. machte aus KJ langsam wenig Jod frei. 1 ccm Vergleichslsg. entsprach 3,2 ccm Reaktionslsg. Nach 2-täg. Stehen bei 0° wurde titriert.

	sofort	n. ½ Tg.
1 ccm Vergleichslsg. verbr.	1/10 Th. 5,3 ccm	6,0 ccm
3,2 ccm "	" " "	1,2 ccm 2,9 ccm

Nach längerem Stehen wird demnach nicht mehr Jod frei gemacht als bei sofortiger Titration. Prüfung der Reaktionslsg. mit fuchsinschwefliger Sre. und p-nitrophenylhydrazin verlief negativ. - - -

Persäurelsg.: 1 ccm Äther enthielt 0,33 mg-aeq.Persre.

Diazometh.lsg.: 1 ccm " " 0,66 mg-aeq.Diazomethan.

I. Zu 20 ccm Persäurelsg. 0,91 g wurde bei 0° unter Schütteln so lange Diazomethan zugegeben, bis diese eben nicht mehr entfärbt wurde. Verbraucht wurden 25 ccm Diazomethanlsg. (etwas mehr als 2 Mol). Titration sofort: 1 ccm verbraucht 0,6 ccm Thiosulfat. Nach 1 Std. 0,3 ccm Th. (Ber. auf Gesamtbenzopersre. 2,9 ccm).

Die Lsg. wurde mit wässr. Bicarbonat mehrmals ausgeschüttelt, getrocknet und der Äther im Vakuum weggenommen. - Roh-Ausbeute: 0,7 g Ester. Dest.: Sp.62-64° (13 mm Hg) 0,5 g (Sp. des Benzoesäuremethylesters).

Subst. 0,0915 g - CO_2: 0,2359 g, H_2O: 0,0513 g

$C_8H_8O_2$; ber. C: 70,5 % H: 5,88 %

gef. C: 70,32 % H: 6,27 %

Vor Verdampfen des Äthers wurde die Lsg. mit H_2O ausgeschüttelt und der wässr. Auszug mit p-nitrophenylhydrazinchlorhydrat und etwas verd. Essigsre. versetzt. Es fielen nicht ganz 0,1 g amorphe Flocken aus, die teilweise als rote Nadeln aus Eisessig auskristallisierten.

F. 268° unter Zersetzung.

II. Zu 10 ccm Diazomethanlsg. (6,6 mg-aeq.) wurde bei 0° unter Schütteln Persäurelsg. bis zur vollkommenen Entfärbung des Diazomethans einfliessen lassen. Verbr.: 20 ccm (1 Mol) Benzopersäurelsg. Titration sofort:

1 ccm verbraucht 0,4 ccm Thiosulfat (ber. 1,94 ccm). Nach erschöpfendem Ausschütteln der Lsg. mit wässr. Bicarbonat und Trocknen wurde der Äther im Vakuum weggenommen. Es hinterblieben 0,95 g farbl.Flüssigkeit von esterartigem, etwa dumpf stechendem Geruch. Die Subst. liess sich im Vakuum destillieren:

1. Vorlauf 0,2 g, Sp. 60-65°, 13 mm Hg.
2. Hauptmenge 0,7 g, Sp. 82-85°, 13 mm Hg.

Eine Probe der Subst. verpuffte schwach über freier Flamme. Aus angesäuerter KJ-Lsg. machte sie sofort eine kleine Menge, allmählich mehr Jod frei.

Subst. 0,1313 g g - CO_2: 0,3077 g, H_2O: 0,0681 g

$C_8H_8O_3$; ber. C: 63,1 % H: 5,25 %

gef. C: 63,9 % H: 5,8 %

Das Präparat schien demnach noch mit etwas Benzopersre. verunreinigt zu sein. - Bei der Titration des Esters in kleinen Proben in Chloroform= oder Essigsäure-Lsg. gelang es noch nicht, die theor. zu erwartende Menge J_2 frei zu machen.

Einwirkung des Persäureesters auf Cyclohexen.

ca. 0,2 g des Esters wurden in einigen Tropfen Äther mit 0,2 g Cyclohexen zusammengegeben. Reaktion trat momentan unter starker Erwärmung ein. (Der Äther verflüchtigte sich.) Das Reaktionsprodukt wies den charakteristischen Geruch des Cyclohexenoxyds auf; es wurde nicht weiter untersucht.

Die thermische Zersetzung der Benzopersäure.

Zur Zersetzung wurde feste Persre. verwendet, die aus Chloroformlsgn. durch Abdest. des Lösungsmittels im Vakuum dargestellt wurde. Die so hergestellten Präparate sind immer mit Benzoesre. vermischt; zur Zersetzung wurden 50-70 proz. Persren. verwendet. Höher prozentige müssen mit Quarzsand vermischt werden, um die sonst wegen des exothermen Charakters der Reaktion unausbleibliche Verpuffung der Subst. zu vermeiden. Jedes Persre.-Präparat wurde zu gleicher Zeit und unter denselben Bedingungen in 2 U-Röhren zersetzt, die in einem gemeinsamen Ölbad hingen; aus dem einen U-Rohr kam die entstehende Kohlensre. (durch Stickstoffstrom durch eine Zersetzungsröhre hindurch in 2 Peligot-Röhren mit Barytwasser getrieben), zur quantitativen Bestimmung. Aus dem andern U-Rohr kamen O_2 und CO zur Bestimmung im Azotometer. Als Zersetzungsröhren wurden auf hohe Temp. erhitzte Glasschlangen eingeschaltet, weil sich zeigte, dass durch den Gasstrom immer kleine Mengen Persre. mitgerissen wurden, die andernfalls der Zersetzung entganger wären.

Bestimmung von CO_2, O_2, CO.

I. Beispiel einer schnellen Zersetzung. Zeit 1 ½ Std.

a) CO_2; zersetzt 1,340 g Persre. von 68,7 % = 0,92 g reine Persre. - Ba-carbonat titriert; vorgelegt 40 ccm Sre. (T = 0,10015), zurücktitriert 2,0 ccm Lauge (T = 0,10197); also verbr.: 38,06 cc 1/10 n Sre. - entspr. 1,903 mg Mol CO_2 = 29,6 %. (0,92 g Persre. = 6,67 mg Mol).

b) O_2, CO; zersetzt 1,4996 g Persre. von 68,7 % = = 1,029 g reine Persre. Erhalten 21,2 ccm Gas Analyse in der Hempelbürette: Absorption mit alkal. Pyrogallol: 12 ccm O_2; - Absorption mit ammoniak. CuCl-Lsg.: 9 ccm CO. Theor. Ausbeute (1 At. Sauerstoff pro Persre. ber.) 83,5 ccm. Prakt. Ausbeute: 14,4 %.

II. Beispiel einer langsamen Zersetzung. Zeit: 5 Stdn.

a) CO_2; zersetzt:2,201 g Persre. von 87,1 % = 1,92 g reine Persre. Ba-carbonat titriert; 80 ccm Sre. (T = 0,10015), 12,8 ccm Lauge (T = 0,10197) verbr.: 67,02 ccm .10 n Sre. = 3,350 mg Mol = = 24,1 % CO_2. - (1,92 g Persre. entspr. 13,90 mgM.)

b) O_2, CO; zersetzt: 3,6196 g Persre. von 87,1 %, entspr. 3,14 g reiner Persre. Erhalten 82,0 c Gas, von dem 43,8 ccm analysiert wurden. Absorption mit Pyrogallol: 37,4 ccm; mit CuCl-Lsg. 6,0 ccm.
Gesamtsauerstoff 37,4 + 31,3 = 68,7 ccm; bei 0^0 und 760 mm 62,7 ccm. Theor. Ausbeute: 255 ccm Prakt.Ausbeute: 24,6 %.
Gesamtmenge an CO: 10,8 ccm.

Die festen Zersetzungsprodukte.

Die zersetzten Rückstände wurden in Äther gelöst und mit Bicarbonat erschöpfend ausgeschüttelt. Benzoesre. lässt sich auf diese Weise quantitativ bestimmen. (0,1 g Benzoesre. wurde in Äther gelöst, mit Bicarbonat ausgeschüttelt, die Lsg. angesäuert und ausgeäthert. Verlust 5 mg.)

Die Rückstände der langsamen Zersetzung von S.15 (angew. zusammen 2,919 g Persre.) wurden in Äther gelöst und mit Bicarbonat ausgeschüttelt. Erhalten Benzoesre. 2,505 g = 96 % d.Th. Im Äther blieb eine minimale Spur Schmieren zurück. Die äther. Lsg. wurde mit Alkali ausgeschüttelt, der Auszug angesäuert und mit Bromwasser versetzt. Nach Zugabe von 4 ccm blieb die Lsg. gelb. Gegenversuch: 0,05 g Phenol wurden mit einer entspr. Menge Benzoesre. vermischt (ca. 0,3 g) und dem angeführten Trennungsgang unterworfen. Bis zur bleibenden Gelbfärbung der angesäuerten Lsg. wurden 80 ccm Bromwasser gebraucht.

Aus dem alkalischen Auszug eines Persre.-Rückstandes schieden sich im Lauf von 3 Wchn. 0,1 g blättrige Kristalle ab, die in Wasser gelöst und mit Salzsre.

versetzt ca. 0,05 g weisse, krist. Subst. Sp. 216° ergaben. Mischprobe mit p-phenylbenzoesre. 219-221° (224°).

Darstellung von Chinaldin-N-oxyd.

Zur Darstellung wurde nach der Vorschrift von MEISENHEIMER[1] gearbeitet. Als vorteilhaft wurde ferner folgendes Verfahren erprobt: Zu einem Gemisch von 10 g Chinaldin mit 5 g Essigsäureanhydrid lässt man langsam und unter Kühlung 17,5 g 30 proz. H_2O_2 tropfen. Man kühlt nur so weit, dass die Reaktion nicht allzu heftig verläuft und lässt das heisse Reaktionsgemisch einige Stdn. stehen. Dann wird mit 2 n Natronlauge versetzt, mit etwas Äther überschichtet und das N-oxyd mit Pottasche ausgesalzen. Ausbeute: 7 g, F. 78°.

Einwirkung von Chinaldin-N-oxyd auf Stilben.

I. 1 g Stilben wurde mit 1 g N-oxyd (ber. Menge + 10 %) innigst gemischt und langsam auf 180-190° erhitzt. Bei 130° war die ganze Masse geschmolzen, bei 180° begann leichte Gasentwicklung und Braunfärbung. Nach ½ Std. wurde unterbrochen und das Reaktionsgemisch mit H_2O und HCl versetzt. der pulvr. Rückstand wurde abgesaugt. Rohprodukt 1 g, F.124-125°. Aus dem salzsauren Filtrat wurden 0,55 g unveränderten N-oxyds zurückgewonnen.
II. 0,5 g Stilben und 0,5 g Oxyd wurden mit 5 ccm Eisessig im Metallbad 1 ½ Std. zum Sieden erhitzt, nach dem Erkalten mit Wasser versetzt und 0,5 g unveränderten Stilbens (F. 124°) abgesaugt.
III. 0,5 g Stilben und 0,5 g N-Oxyd wurden mit 5 ccm Eisessig und 1 Tropfen konz. H_2SO_4 wie bei II. behandelt. Zurück: 0,5 g Stilben.
IV. 1 g Stilben mit 1 g N-oxyd 2 Stdn. auf 300° erh.

---

1) B. 58, 2355 (1925).

Zurückgewonnen 0,4 g Stilben neben einer nicht krist. braunen Schmiere, die sich nur in Chloroform löste.

Stilben, Chloral und H_2O_2 in abs. Ätherlösung.

Das äther. H_2O_2 wurde gewonnen durch Ausschütteln von 30 proz. H_2O_2 mit reinem Äther, trocknen des Auszugs mit Na_2SO_4 und einengen im Vakuum. 1 ccm der Lsg. wurde gegen Permanganat titriert.
Angew.: 2 g Stilben, 3,3 g (2 aeq.) Chloral und 0,76 g (2 aeq.) H_2O_2 in 19 ccm Äther. Stehen in Eis, später bei Zimmertemp., ohne dass Reaktion eintrat. Nach 2 Wchn. wurde der Äther abgesaugt, ohne dass eine Veränderung zu beobachten war, dann der Rückst. auf dem Wasserbad erwärmt. Schliesslich wurde mit H_2O vers. und ausgeäthert. 2,0 g Stilben F.122° (umkrist. F.124°) wurden zurückgewonnen, nachdem das Chloralhydrat im Vakuum abdest. war.

Diphenyläthylen, Chloral und H_2O_2 in Äther.

Angew.: 5,2 g D., 8,2 g Chloral, 2,2 g H_2O_2 in 17 ccm Äther. Auch diese leicht oxydierbare Subst. reagierte nicht. Die Aufarbeitung geschah wie oben; durch Dest. im Vakuum wurden 4,6 g D. zurückgewonnen.

Cyclohexen, Chloral und H_2O_2 in Äther.

angew.: 4,2 g Cyclohexen, 15,2 g Chloral, 3,6 g H_2O_2 in Äther. Durch Dest. (Widmerkolonne) wurden ca. 3 g Cyclohexen zurückgewonnen. Der Rückst. war eine schwarze, nicht zu verarbeitende Schmiere. Eine Reaktion war nicht eingetreten.

Einwirkung von Benzopersäure auf Acetessigester.

Angew.: 2,4 g Ester und 2,9 g Persre. in 86 ccm Chloroform. Im Laufe von 8 Tgn. war der Titer der Lsg. beinahe auf 0 zurückgegangen. Es wurde dann mit Soda ausgeschüttelt, mit Na_2SO_4 getrocknet und das Chloroform verd. Rückst.: 2,2 g. Dest. Sp. 74° (14 mm). Mit Eisenchlorid intensive Färbung.

Einwirkung von Benzopersäure auf Malonester.

Angew.: 4,0 g Malonester und 3,86 g Persre. in 75 ccm Chloroform. Der Titer der Lsg. wurde durch den Ester fast gar nicht beeinflusst. Nach 8 Tgn. wurde aufgearbeitet und der Malonester durch Dest. rein erhalten.

Einwirkung von Benzopersäure auf Kohlenwasserstoffe.

I. Anthrazen. In Äther reagiert Anthrazen gar nicht mit Persre. In Chloroform hingegen werden dunkelbraune Schmieren gebildet, von denen das Anthrazen sich schwer trennen lässt. - Angew.: 0,6 g Anthrazen und 0,62 g Persre. in 24 ccm Chloroform. Nach 3 Wchn. wurde mit NaOH ausgeschüttelt und das schmierige Rohprodukt (0,55 g) mit Methylalkohol angerieben. F. 155°. Nach Umkrist. aus Methylalkohol ist der F.184° (konst.). Nach weiterem Umkrist. aus Benzol: F.212° (0,2 g). Aus äther.Lsg. wurde das Anthrazen quantitativ zurückerhalten.

II. Phenanthren. Auch beim Phenanthren bilden sich nur in Chloroformlsg. Schmieren. - Angew.: 1,9 g Phenanthren und 14,2 mg-aeq. Persre. in 41 ccm Chloroform. Die Lsg. beginnt sich schon nach ¼ Std. gelb zu färben; nach 3 Wchn. ist sie dunkelrot-braun geworden. Zurückgewonnen 1,4 g Phenanthren F. 97°.

III. Acenaphten. 1,5 g Acenaphten und 10,35 mg-aeq. Persre. in 75 ccm Chloroformlsg. stehen 3 Wchn. Nach Aufarbeitung wurden 1,1 g reines Acenaphten F.95° aus Methylalkohol zurückgewonnen.

IV. Naphtalin. Angew. 0,4 g mit 3,6 mg-aeq. Persre. in 24 ccm $CHCl_3$. Zurückgewonnen 0,4 g Naphtalin.

Darstellung von Cyclo-hexandiol-diazetat.

5 g aus Cyclohexen und Benzopersre. bereitetes Cyclohexenoxyd wurden mit 15 g Essigsäureanhydrid 1 ½ Std. am Rückflusskühler gekocht und das Reaktionsprodukt bei 13 mm dest. Erhalten wurden 4 Fraktionen. I. (12 g) 39-43° (essigsäureanhydrid). II. (1,3 g) 56-62°. III. (3 g) 124-126°. IV. (1,3 g) 130-200°. Die Fraktionen II u. III ergaben für sich dest. 3,2 g (119-124°) Diacetat des Diols.

Subst.: 0,0856 g, CO_2: 0,1893 g H_2O: 0,0626 g

$C_{10}H_{16}O_4$; ber. C: 60,0 % H: 8,0 %

gef. C: 60,3 % H: 7,8 %

Das Diacetat wurde verseift a) mit Säure. Erhalten aus 1,5 g Diacetat 0,3 g Kristalle F. 39°; Misch-F. mit cis-Diol 94-97°. b) mit Lauge. Erhalten aus 1,1 g Diacetat 0,15 g Kristalle, F. 90-93°; Misch-F. mit cis-Diol 93-98°.

Darstellung von Stilbenoxyd.

9 g Stilben reagieren mit 7,3 g Persre. in 158 ccm Chloroform während 2 Wchn. Nach dieser Zeit sind ca. 10 % Persre. unverändert. Aufarbeitung: 9,3 g Rohprodukt F. 56-59°.

Subst. 4,096 mg; CO_2: 1,300 H_2O: 2,24 mg

$C_{14}H_{12}O$ ber. C: 85,7 % H: 6,1 %

gef. C: 86,52 % H: 6,12 %

Dies entspricht einer Beimischung von ca. 10 % Stilben. Durch häufige fraktionierte Kristallisation aus 70 proz. Alk. wurden 3,6 g Analysensubst. getrennt in 0,4 g Stilben F.123°, 2,0 g reines Oxyd, F. 68°, und 0,5 g unreines Oxyd F. 63°. Das Oxyd vom F. 42° wurde in den Mutterlaugen vergeblich gesucht.

A u f s p a l t u n g mit Essigsäureanhydrid lässt sich nicht verwirklichen. 1,0 g Stilbenoxyd wurden mit 30 ccm Essigsäureanhydrid 4 Stdn. gekocht, dann das Essigsäureanhydrid im Vakuum abdest. Rückst.: F. 54-56°. Misch-F. mit reinem Oxyd 56°.

Aufspaltung der Oxydbrücke war auch nicht durch Erhitzen mit Wasser im Einschlussrohr herbeizuführen. Angew.: 0,6 g Oxyd, 30 ccm H_2O, im Einschlussrohr 4 Stdn. auf 150-170° erhitzt. Erhalten 0,4 g krist. Substanz: F. 93°. Im Filtrat Tropfen von Benzaldehyd.

H y d r i e r u n g . 5 g Oxyd (mit 1,5 g Pd-Ca-carb.) nahmen in 3 Stdn. 670 ccm H_2 (0°, 760 mm) (ber. 653 ccm) Hydrierungsprodukt: F. 260°. Aus Alk. umkrist.: F. 65°; Mischprobe mit Stilbenhydrat vom F. 64°.

LEBENSLAUF.

Ich, Hermann Mayer, wurde am 14.Januar 1901 zu Karlsruhe als Sohn des damaligen Oberpostpraktikanten Arthur Mayer geboren. Meine Kindheit verlebte ich in Konstanz a.B. und Strassburg. Die erste Schulausbildung erhielt ich am dortigen Knabenlyceum. Von Sexta bis Obertertia besuchte ich die Oberrealschule in Pforzheim; Die letzten Schulklassen bis zum Reifezeugnis im Sommer 1920 absolvierte ich an der alten Oberrealschule zu Freiburg i.Brg.

Vom Wintersemester 1920/21 an studierte ich an der Universität Freiburg i.Brg. Chemie und legte Januar 1923 den ersten, Mei 1924 den zweiten Teil des Verbandsexamens ab. Hierauf begann ich in Freiburg meine Doktorarbeit, die ich vom Sommer 1925 ab am Staatslaboratorium in München zu Ende führte.